

29.08.00

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第222293号

出 願 人
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

JP 00/05229

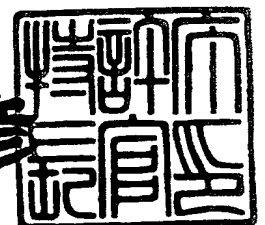
E K U

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3046615

【書類名】 特許願

【整理番号】 P150597

【提出日】 平成11年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日比 卓男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関 航平

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒が下記の工程を含む調製法により調製された担持酸化ルテニウム触媒である塩素の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【請求項 2】 触媒が、請求項 1 記載のルテニウム化合物担持工程に代えて、下記のハロゲン化ルテニウム担持工程を用いて調製された触媒である請求項 1 記載の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

【請求項 3】 触媒が、請求項 2 記載のヒドラジン処理工程の次に、下記のアルカリ金属塩化物添加工程を追加して調製された触媒である請求項 2 記載の製造方法。

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得られたものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

【請求項 4】 触媒が、請求項 1 記載のヒドラジン処理工程に代えて、下記の還元工程を用いて調製された触媒である請求項 1 記載の製造方法。

還元工程：焼成工程で得られたものを液相で還元剤を用いて還元する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸

化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できるという特徴を有する塩素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

本発明は、塩素の製造方法に関する。塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu系触媒を用いたDeacon反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第1,046,313号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム(III)が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許公報で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム(III)触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえば、ヨーロッパ特許EP0184413A2号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

【0003】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で使える触媒の開発が望まれていた。

【 0 0 0 4 】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【 0 0 0 5 】

塩化水素の酸化反応に用いられる触媒としては、たとえば、塩化ルテニウムを担体に担持して乾燥した後、液相でヒドラジン処理して、空气中で酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒があげられるが、担持された塩化ルテニウムが担体上で固定化され、液相ヒドラジン処理において、安定に処理される方法が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する点に存する。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒が下記の工程を含む調製法により調製された担持酸化ルテニウム触媒である塩素の製造方法に係るものである。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【0008】

【発明の実態の形態】

本発明において使用される担持酸化ルテニウム触媒とは、以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

一般的に工業的には、担体に担持した形で使用される。

【0009】

まず、ルテニウム化合物担持工程について説明する。担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。

【0010】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 K_3RuCl_6 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 K_2RuCl_6 などのクロロルテニウム酸塩、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 K_2RuO_4 などのルテニウム酸の塩、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アンミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、R

$\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (R = 炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0011】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【0012】

次に、焼成工程について説明する。ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する方法として、不活性ガスとしては窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で焼成する方法などがあげられる。酸化性ガスとしては空気、酸素及び、窒素と酸素の混合ガスなどがあげられる。還元性ガスとしては、水素、及び、水素と窒素の混合ガスなどがあげられる。

【0013】

この工程は、ルテニウム化合物を担体に担持した後、乾燥し、次いで、ルテニウム化合物を担体に固定化する工程であり、次のヒドラジン処理工程で、ルテニウム化合物を安定的に処理できるようにするための工程である。この工程を行った触媒を行わなかった触媒と比較すると、飛躍的に、次のヒドラジン処理工程が安定的に行われ、触媒活性が増加する。好ましくは、酸化性ガス中で焼成する方法があげられ、更に好ましくは、空気中で焼成する方法があげられる。

【0014】

次に、ヒドラジン処理工程について説明する。焼成工程で得られたものを、ヒドラジン処理する方法としてはヒドラジンとアルカリの混合溶液に浸漬したり、

その混合溶液を含浸する方法があげられるが、使用されるアルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。

【0015】

また、担体に担持したルテニウム化合物を焼成した後、液相で還元する方法も好ましい方法としてあげられるが、還元剤としてはメタノール、ホルムアルデヒド、メタノール、ホルムアルデヒドの水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液、水素、 NaBH_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 LiBH_4 、 $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{K}_3\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ などの水素化ホウ素化合物、 $\text{LiB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]_3$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、などの水素化ホウ素有機金属化合物、 LiAlH_4 、 NaH 、 LiH 、 KH などの金属水素化物、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ などの有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機マグネシウム化合物などがあげられる。

【0016】

ヒドラジン処理又は還元剤で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0017】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0018】

酸化ルテニウムと担体の重量比は、好ましくは、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、より好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、更により好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとし

ては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウムなどが例としてあげられる。

【0019】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【0020】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【0021】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲ

ン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0022】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に、含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥しないこともできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。この乾燥は含浸したハロゲン化ルテニウム水溶液の水分を除去する操作であり、次の、焼成工程とは意味の異なる操作として区別される。

【0023】

焼成工程はルテニウム化合物担持工程で得たものを 200°C 以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程である。不活性ガスとしては窒素、ヘリウムなどの不活性ガスなどがあげられる。酸化性ガスとしては空気、酸素及び、窒素と酸素の混合ガスなどがあげられる。還元性ガスとしては、水素、及び、水素と窒素の混合ガスなどがあげられる。好ましくは、酸化性ガス中で焼成する方法があげられる。更に好ましくは、空気中で焼成する方法があげられる。焼成する温度としては 200°C 以上であるが、温度が高すぎると担持したルテニウム化合物がシンタリングし、活性が低下する恐れがある。好ましい焼成温度としては $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ があげられる。

【0024】

ヒドラジン処理工程は焼成工程で得たものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程である。ヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する方法としては、ヒドラジンとアルカリの混合溶液に含浸する、ヒドラジンとアルカリの混合溶液に浸漬するなどの方法がある。ヒドラジン処理工程で使用されるヒドラジンの濃度は、好ましくは 0.1mol/l 以上があげられるが、ヒドラジン一水和

物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいは水やアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、ヒドラジン水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1~20倍モルが使用される。ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対してたとえば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1~20倍当量のアルカリが使用される。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは0.1~10mol/lがあげられる。ヒドラジンとアルカリの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分~5時間があげられる。温度は、好ましくは0~100℃があげられるが、より好ましくは、10~60℃があげられる。ヒドラジンとアルカリの溶液に浸漬した後に好ましくは、処理した固体は溶液と濾別される。

【0025】

より好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造したものを洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

【0026】

更に好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

【0027】

アルカリ金属塩化物添加工程はヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理した触媒を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【0028】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0029】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたヒドラジン処理ルテニウム触媒にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、ヒドラジン処理されたルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

【0030】

触媒の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/lがあげられる。

【0031】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0032】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、触媒は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0033】

酸化工程はヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理したものを焼成することに

より高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0034】

焼成温度は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎるとヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0035】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0036】

焼成により、担体に担持されたヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。ヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、ヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、ヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0037】

ヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0038】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は

好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0039】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化ルテニウムを水素で還元した触媒を酸化して調製した触媒よりも高活性であった。また、従来の塩化ルテニウムをヒドラジン処理し、酸化処理した触媒よりも、アルカリ前処理してヒドラジン処理し、酸化処理した触媒の方が高活性であった。

【0040】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0041】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、100～500℃が好ましく、より好ましくは200～380℃があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h⁻¹程度である。

【0042】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、S TR-60R、100%ルチル結晶系）50.0gに純水35.3gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）6.6gを加え混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で2時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン49.1gを得た。この操作同様の操作を行い、合計105.0gの白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体を空气中で、室温から700℃まで2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、102.3g白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体100.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）12.75gと42.5gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体21.6gを分取し、室温から200℃まで空気雰囲気下、1時間で昇温し、同温度で2時間焼成した。焼成したものを2N水酸化カリウム溶液13.3gと純水120g、ヒドラジン1水和物3.20gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。155分後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を8回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは11.4、8回目の洗浄液のpHは7.4であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、黒色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し20.9gの黒色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を6回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.6gの黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）10 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径 12 mm）に充填し、塩化水素ガスを 192 ml/min、酸素ガスを 192 ml/min（いずれも 0℃、1 気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を 300℃ とした。反応開始 2.0 時間後の時点で、反応管出口のガスを 30 重量% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $11.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒であつた。

単位触媒重量当りの塩素生成活性 ($\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol / min) / 触媒重量 (g)

【0043】

比較例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5 重量%) 0.70 g を純水 4.0 g に溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12~18.5 メッシュにそろえ、空气中 500℃ で 1 時間乾燥したシリカ（富士シリシア（株）製 キャリアクト G-10）5.0 g に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを 100 ml/min の窒素気流下、室温から 100℃ まで 30 分で昇温し、同温度で 2 時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を 100 ml/min の空気気流下、室温から 250℃ まで 1 時間 30 分で昇温し、同温度で 3 時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37 g の黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒 2.5 g を α -アルミナ

担体で希釈せず、実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを 202 ml/min、酸素ガスを 213 ml/min で流通させたこと以外は実施例 1 に準拠して反応を行った。反応開始 1.7 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0044】

比較例 2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン（堺化学工業（株）製、CS-300）を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの 8.0 g と二酸化ルテニウム粉（NEケムキャット（株）製）0.53 g とを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、12~18.5 メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は 6.2 重量% であった。ルテニウム含量の計算値は 4.7 重量% であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒 2.5 g を 12~18.5 メッシュにそろえた酸化チタン担体 5 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径 12 mm）に充填し、塩化水素ガスを 199 ml/min、酸素ガスを 194 ml/min で流通させ、内温を 299℃ とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.3 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0045】

比較例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル 41.7 g を 186 ml のエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド 56.8 g を注加し、室温で 30 分間攪拌した。次に、233 ml の純水に酢酸 0.14 g を溶解することで調製した 0.01 mol/l 酢酸水溶液にエタノール 93 ml をよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で 30 分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し 102℃ のオイルバス上で 1 時間リフラックスさせた。この時の液温は 80℃ であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500 ml の純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を 2 回繰

り返した後、空气中60℃で4時間乾燥し、室温～550℃まで1時間で昇温し同温度で3時間焼成することにより、27.4gの白色な固体を得た。得られた固体を粉砕し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末8.0gに市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5重量%) 1.13gを純水8.2gに溶解した液を含浸させた後、空气中60℃で1時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素50ml/min、窒素100ml/minの混合気流下、室温から300℃まで1時間30分で昇温し、同温度で1時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを100ml/minの空気気流下で、室温から600℃まで3時間20分で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、8.5gの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12～18.5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であつた。}$$

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを α -アルミナ担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であつた。

【0046】

比較例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1～2mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学工業製、CS-300S-12）10.1gに、あらかじめ市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3重量%) 1.34gを3.7gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、空气中60℃で4時

間乾燥した。黒褐色の固体が得られた。この固体を水素還元するために、水素（ 20 ml/min ）と窒素（ 200 ml/min ）の混合気流下室温から 250°C まで2時間で昇温し、同温度で8時間還元した。還元後、 10.3 g の黒色固体が得られた。次に、得られた固体を空气中で 350°C まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。 10.6 g の黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒が得られた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\%であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\%であった。}$$

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g と $1\sim 2\text{ mm}$ φの球状の酸化チタン（CS-300S-12堺化学工業(株)） 5 g をよく混合することにより触媒を希釈し、を実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min 、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.89 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0047】

比較例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、 $1\sim 2\text{ mm}$ φの球形の5重量%担持金属ルテニウム酸化チタン触媒 10.0 g （N. E. ケムキャット社製）に、 0.5 mol/l 塩化カリウム水溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60°C で、1時間乾燥した。この操作を2回繰り返した。塩化カリウム水溶液の含浸量は1回目 3.31 g 、2回目 3.24 g で合計は 6.55 g であった。塩化カリウムとルテニウムのモル比の計算値は 0.66 であった。乾燥したものを空气中で 350°C まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、得られた固体を 500 ml の純水で30分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60°C で4時間乾燥して、黒色の球状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 9.9 g が得られた。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.6$ 重量%であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.0$ 重量%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g と 1~2 mm ϕ の球状の酸化チタン (CS-300S-12 堺化学工業(株)) 5 g をよく混合することにより触媒を希釈し、実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 の反応方法に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.03 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0048】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒が下記の工程を含む調製法により調製された担持酸化ルテニウム触媒である塩素の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社



✓